

(5)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11) Publication number: **11060820 A**

(43) Date of publication of application: **05.03.99**

(51) Int. Cl.

**C08L 21/00**

**C08K 5/098**

**C08L 7/00**

(21) Application number: **09217573**

(22) Date of filing: **12.08.97**

(71) Applicant: **JAPAN ENERGY CORP**

(72) Inventor:  
**IMORI TORU**  
**YOSHIDA MIZUHO**  
**IIDA KAZUNORI**

**(54) ACCELERATOR FOR ADHESION BETWEEN  
METAL AND RUBBER**

**(57) Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To achieve excellent adhesiveness and also improve adhesion properties in vulcanizing at a high temperature and the storage stability of a rubber after compounding, by compounding an organic cobalt compound together with a metallic soap selected from among those based on nickel, zinc and zirconium.

**SOLUTION:** Organic cobalt compounds usable include a cobalt compound which is a salt formed with an organic

moiety, such as a metallic soap derived from a fatty acid, a cobalt-boron complex compound, cobalt acetylacetonate or the like. It is preferred that the organic cobalt compound is admixed with a metallic soap in a ratio [(Ni, Zn, Zr)/Co; a weight ratio between metals] of 0.01 to 20. This adhesion accelerator is used through being mixed with rubber, and preferably added in an amount of 0.2 to 5.0 pts.wt. relative to 100 pts.wt. of the rubber component. The especially preferred metallic material to be adhered with a rubber composition comprising this accelerator is a steel cord.

**COPYRIGHT: (C)1999,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60820

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F i

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

C 0 8 K 5/098

C 0 8 K 5/098

C 0 8 L 7/00

C 0 8 L 7/00

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-217573

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月12日

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 伊森 徹

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(72) 発明者 吉田 瑞穂

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(72) 発明者 飯田 一徳

茨城県日立市宮田町3453番地

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 金属とゴムとの接着促進剤

(57) 【要約】

【課題】 金属との接着性が有機コバルト化合物に匹敵もしくはそれ以上になるまで高めかつ貯蔵安定性を改善した接着促進剤およびそれを配合したゴム組成物を提供する。

【解決手段】 スチールコードとゴム材との間の接着性を促進するための接着促進剤が、Ni、Zn、およびZrからなる群から選択される一種又は二種以上の金属を有する有機酸金属塩と、有機コバルト化合物からなる。また、ゴム成分100に対し、上記接着促進剤が0.1～10.0重量部配合されてなるゴム組成物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケル、亜鉛、ジルコニウムから選ばれた一種またはそれ以上の金属石けんに、有機コバルト化合物を配合して成ることを特徴とする金属とゴムとの接着促進剤。

【請求項2】 ニッケル、亜鉛、ジルコニウムから選ばれた一種またはそれ以上の金属石けんに有機コバルト化合物のコバルトに対して、金属重量比  $[(Ni, Zn, Zr) / Co]$  が0.01~2.0好ましくは0.05~1.0の割合に配合する請求項1記載の金属とゴムとの接着促進剤。

【請求項3】 金属がスチールコードである請求項1または2記載の接着促進剤。

【請求項4】 ゴム成分100重量部に対し、請求項1または2記載の接着促進剤が0.1~10重量部配合されてなることを特徴とするゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゴムとスチールコードとの接着力を高めるためのスチールコード接着促進剤、およびこれが配合されたゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ラジアルタイヤやベルトコンベアなどの補強剤として用いられているスチールコードと天然ゴムまたは合成ゴムとの接着力を向上させるために、ステアリン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、コバルト-ボロン錯体などコバルト系化合物が接着促進剤として使用されている。コバルト系の化合物は加硫促進能力が強く、コバルトを含有するゴムは保存安定性が低い。ため、コバルト系以外の金属塩についても検討されているが、接着力が劣るという問題があり接着促進剤として実用化するには至っていない現状である。最近、日本特許公報特開平8-259740にて、有機酸コバルト塩とジチオリン酸の金属塩を添加したゴム組成物が開示されたが、良好な接着特性を得るためにはメルカプトトリアジンが必要であった。また、ジチオリン酸塩は分子内にリンを含んでいるため、高温に加熱すると悪臭を放ち作業環境を悪くすること、熱安定性に欠けるという問題点を有していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、接着性、とくに金属との接着性が有機コバルト化合物に匹敵もしくはそれ以上になるまで高めかつ貯蔵安定性を改善した接着促進剤およびそれを配合したゴム組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討した結果、上記問題点を解消するためには、有機コバルト化合物にニッケル、亜鉛、ジルコニウムから選ばれた一種またはそれ以上の金属石けんを添加すれば良いことを

見出し本発明に至った。すなわち、有機コバルト化合物にニッケル、亜鉛、ジルコニウムから選ばれた一種またはそれ以上の金属石けんを添加すると有機コバルト化合物単独の場合と比較して優れた接着特性を発現しかつ高温加硫における接着特性や混練後のゴムの貯蔵安定性が優れることを見出した。

【0005】 すなわち、本発明は、(1) ニッケル、亜鉛、ジルコニウムから選ばれた一種またはそれ以上の金属石けんに、有機コバルト化合物を配合して成ることを特徴とする金属とゴムとの接着促進剤、(2) ゴム成分100重量部に対し、前記(1)記載の接着促進剤が0.1~10重量部配合されてなることを特徴とするゴム組成物、に関する。

【0006】 本発明に用いられる有機コバルト化合物としては、その化合物形態は特に制限されるものではなく、脂肪酸からなる金属石けん例えばナフテン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ステアリン酸コバルトやコバルト-ホウ素錯体、コバルトアセチルアセトナートなど、有機物と塩を形成したコバルト含有化合物を例示することができる。

【0007】 ニッケル、亜鉛、ジルコニウムの金属石けんに用いられる脂肪酸は特に制限されるべきものではなく、炭素数2ないし30の飽和もしくは不飽和脂肪酸あるいはこれらの混合物、具体的には、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、レシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ダイマー酸、トール油酸、ナフテン酸、ネオデカン酸、樹脂酸あるいはこれらを主成分とする例えば魚油硬化脂肪酸、牛油硬化脂肪酸等の天然油脂脂肪酸と金属石けん形成したものを例示することができる。したがって、これらの脂肪酸を用いて得られる金属石けんとしては、例えば、ナフテン酸ニッケル、ネオデカン酸亜鉛、トール油酸ジルコニウムなどを例示することができる。

【0008】 混合石けんの製造方法としては、従来知られているアルカリ金属石けんを経由する複分解法、金属化合物と脂肪酸を直接反応する直接法などにより合成することができる。

【0009】 ニッケル、亜鉛、ジルコニウムの金属石けんと有機コバルト化合物をゴムに添加する際は、両者をあらかじめ混合してから添加しても、別々に添加しても差し支えない。

【0010】 また、本発明は、ゴム成分100重量部に対し、前記接着促進剤が0.1~10重量部配合されていることを特徴とするゴム組成物である。

【0011】 本発明においては、前記有機コバルト化合物のコバルトに対する前記ニッケル、亜鉛、ジルコニウムから選ばれた一種またはそれ以上の金属石けんとの混

合比〔(Ni, Zn, Zr)/Co金属重量比〕は、0.01~20、好ましくは0.05~10、さらにより好ましくは0.1~5である。この混合比が0.01未満では高温加硫時の接着力が、コバルト石けん単独の場合と比較して向上が認められない。一方、20を超えると接着力が低下する。

【0012】本発明のゴム組成物において、ゴム成分として、天然ゴム、合成イソプレンゴム、他のジエンゴム、例えば、スチレンジエンゴム、ポリブタジエンゴム等を混合して用いることができる。特に、天然ゴムおよび/または合成イソプレンゴムを50重量%以上含有するゴム成分が好ましい。

【0013】また、本発明のゴム組成物においては、ゴム成分100重量部に対し、前記接着促進剤が0.1~10.0重量部、好ましくは0.2~5.0重量部添加するのが好ましい。配合量が0.1重量部未満では加硫後の接着力の向上が認められず、10.0重量部を超えると接着力が低下する。

【0014】さらに、本発明のゴム組成物においては、ゴム成分100重量部に対し、硫黄が3~8重量部配合されていることが好ましい。

【0015】さらに、本発明のゴム組成物には、カーボンブラックやシリカ等の充填剤、アロマオイル等の軟化剤、ジフェニルグアニジンを例とするスルフェンアミド系、メルカプトベンゾチアゾールを例とするチアゾール系、N, N-ジシクロヘキシルジルスルフェンアミドを例とするスルフェンアミド系、テトラメチルチウラムジスルフィドを例とするチウラム系などの加硫促進剤、ポリ(2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン)を例とするアミン・ケトン系、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミンを例とするジアリールアミン系などの老化防止剤等の通常のゴム工業で使用される配合剤を通常の配合量で適宜配合することができる。

【0016】なお、本発明のゴム組成物と接着される金属は、その種類や形状にとくに制限されるものではない。しかしとくに好ましい金属はスチールコードである。金属は、ゴムとの接着を良好にするために黄銅、亜鉛、あるいはこれにニッケルやコバルトを含有する金属でメッキ処理されていることが好ましく、とくに黄銅めっき処理が施されていることが好ましい。

【0017】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。

【0018】なお、ここで用いたネオデカン酸Coのコバルト含有率は10.1%、ネオデカン酸Niのニッケル含有率は10.5%、ネオデカン酸Znの亜鉛含有率は17.7%、ネオデカン酸Zrのジルコニウム含有率は22.7%のものを使用した。加硫促進剤としてはアクセルDZ-G (川口化学工業株式会社製、N, N-ジ

ジクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド)、老化防止剤としてはアンテージ6C (川口化学工業株式会社製、N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)を用いた。

【0019】試験方法：表1および表2に示す量をそれぞれ添加したゴム組成物(単位：重量部)各々を、試験用2本ロールにより熟練し12mm厚のゴムシートを作製した。このゴムシートの間に、真鍮(Cu約70%、Zn約30%)をメッキした1×5×0.25mmのスチールコードを埋め込み、145℃で30分加硫し、スチールコードが挟まれたゴム組成物のサンプルを作製した。

【0020】得られた各シートサンプルについて、ASTM-2229に準ずる方法で引き抜き試験を行い、ゴムとスチールコードとの接着力およびゴム付着率を測定した。結果は表2に示す通りである。

【0021】なお、比較例として従来のコバルト石けんであるナフテン酸コバルトを用いて接着した場合並びに亜鉛石けんを用いて接着した場合についても同様にして試験を行った。結果を合わせて表2に示した。表1および表2に示す接着試験値は、引き抜き後ゴムがスチールコードに付着したままの状態を維持している表面の割合を比較例1を100とした指数表示した値である被覆率として示した。この数値が大なるほど結果が良好であることを示す。

【0022】

【表1】

表 1

	実 施 例		
	#1	#2	#3
天 然 ゴ ム	100	100	100
カーボンブラック	55.0	55.0	55.0
亜 鉛 率	8.0	8.0	8.0
老 化 防 止 剤	2.0	2.0	2.0
不溶性イオウ	5.0	5.0	5.0
加硫促進剤	1.0	1.0	1.0
ネオデカン酸Co	1.8	1.8	1.8
ネオデカン酸Ni	0.87	...	...
ネオデカン酸Zn	...	0.22	...
ネオデカン酸Zr	...	...	0.17
通常加硫ゴム被覆率 <sup>*1</sup>	120	110	105
高温加硫ゴム被覆率 <sup>*2</sup>	120	115	105

【0023】

【表2】

表 2

	比 較 例					
	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6
天 然 ゴ ム	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0
亜 鉛 華	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
老化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
不溶性イオウ	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
加硫促進剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ネオデカン酸Co	2.0	---	---	---	---	1.8
ネオデカン酸Ni	---	1.92	---	---	---	---
ネオデカン酸Zn	---	---	1.11	---	---	---
ネオデカン酸Zr	---	---	---	0.89	---	---
Znジチオホスフェート	---	---	---	---	1.70	0.34
通常加硫ゴム被覆率*1	100	90	80	80	85	100
高温加硫ゴム被覆率*2	100	---	---	---	80	80

【0024】\*1：通常加硫接着性は、サンプルを140℃で20分間加硫した後接着性を測定した

\*2：高温加硫接着性は、サンプルを180℃で40分間加硫した後接着性を測定した。

【0025】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明のステールコードなど金属とゴムとの接着促進剤においては、

有機コバルト金属化合物にニッケル、亜鉛、ジルコニウムから選ばれた一種またはそれ以上の金属石けんに有機コバルト化合物を添加したことにより、従来使用されてきた有機コバルト化合物単独の場合と比較して優れた接着性、特に高温加硫時において優れた接着性を得ることができる。